Ueber Triphenylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

nebst den beigefügten Thesen

öffentlich zu vertheidigen

am 20. Juli 1891

von

Richard Herz

aus Weilburg a/Lahn.

Opponenten:

Herr Dr. phil. Richard Wolffenstein.
„ Cand. phil. Robert Jansen.
„ Cand. phil. Alfred Salomon.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0102

Seinem teuren Vater

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Theoretischer Teil.

Die aromatischen Amine verdanken das Interesse, welches ihnen die Chemiker von je her zugewandt und ihre bis ins Einzelnste gehende Durchforschung vor allem wohl dem Umstand, dass viele von ihnen zu den wichtigsten Ausgangsmaterialien für die künstlichen organischen Farbstoffe gehören, so dass man behaupten kann, dass sich auf ihre Kenntnis fast die ganze heutige Theerfarbenindustrie aufbaut.

Eine Monographie aller dieser Verbindungen zu geben, würde den Rahmen dieser Abhandlung weit überschreiten.

Da vorliegende Arbeit vom Triphenylamin, einer rein aromatischen, tertiären Base, von der Formel: $N(C_6H_5)_3$ handelt, möge es gestattet sein, sich im Folgenden auf die tertiären aromatischen Amine zu beschränken und zunächst eine kurze Uebersicht über ihre Darstellungsmethoden und vor allem ihre Beziehungen zu wichtigen künstlichen Farbstoffen zu geben und daran eine Zusammenfassung über das bereits vom Triphenylamin Bekannte anzuschliessen.

Man kann die tertiären aromatischen Basen einteilen in:

1) alkylierte Aniline,
2) phenylierte Aniline und
3) Abkömmlinge der wahren aromatischen Alkohole, wie z. B. Tribenzylamin.

Diese letzteren lasse ich im Folgenden unberücksichtigt.

Die alkylierten Aniline, das Dimethylanilin und seine Homologen wurden zuerst von Hofmann[1]) dargestellt. Er erhielt dieselben bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Anilin. Die Reaktion verläuft dabei ganz analog wie bei den Aminen der Fettreihe, d. h. es entstehen dabei gleichzeitig sekundäre und tertiäre Basen nebeneinander.

In der Technik hat man in der Folge das teure Jodmethyl mit dem billigeren Chlormethyl vertauscht, und verfährt im allgemeinen in der Weise dass man in nicht emaillierten Druckkesseln, welche mit einem Rührer versehen sind und sich in einem Wasserbade befinden, ein Gemenge von Anilin und soviel Natronlauge oder Kalkmilch als den Gleichungen:

$$C_6H_5NH_2 + 2\,NaOH + 2\,CH_3Cl = 2\,NaCl + 2\,H_2O + C_6H_5N(CH_3)_2$$

oder

$$C_6H_5NH_2 + Ca(OH)_2 + 2\,CH_3Cl = CaCl_2 + 2\,H_2O + C_6H_5N(CH_3)_2$$

entspricht, auf 100° erhitzt.

Hierzu lässt man unter fortwährendem Umrühren die berechnete Menge Chlormethyl einströmen. Der Druck darf dabei 6 Atmosphären nicht übersteigen. Das gebildete Dimethylanilin wird mit Wasserdampf übergetrieben, es enthält gewöhnlich noch gegen 5 Prozent Monomethylanilin, ist aber frei von Methyltoluidin und anderen Nebenprodukten[2]).

In sehr vorteilhafter Weise wurde dieses Verfahren zur Darstellung dieser für die Farbentechnik

---

[1]) Hofmann, Annal. d. Chem. und Pharm. LXXIV. 150.
[2]) Schultz, Chemie des Steinkohlentheers. Bd. I, 402.

so wichtigen Verbindungen von Bardy[3]), dem Direktor der Anilinfarbenfabrik von Poirrier und Chappat in Paris, abgeändert. Er erhielt dieselben durch Erhitzen von schwefelsaurem oder salzsaurem Anilin mit Methylalkohol unter Druck. Der Vorgang ist dabei so aufzufassen, dass die mit dem Anilin verbundene Salzsäure den Alkohol zunächst in das Alkylchlorür verwandelt, welches dann seinerseits substituierend auf die Amidogruppe einwirkt.

In der Technik geschieht die Operation in gusseisernen, emaillierten Druckkesseln, Autoklaven, die in einem Oelbade oder über freier Flamme auf circa 180—200 ° erhitzt werden. Die angewandten Mengeverhältnisse der Materialien sind in den einzelnen Fabriken verschieden, im Allgemeinen wird wohl immer ein Ueberschuss von Methylalkohol angewandt werden müssen, um die Bildung der sekundären Base zu vermeiden. Nach Beendigung der Reaktion werden die Basen mit Alkali oder Kalkmilch in Freiheit gesetzt, durch Wasserdampf übergetrieben und schliesslich durch fraktionierte Destillation gereinigt[4]).

Eingehende Untersuchungen, die Hofmann und Martius[5]) über diesen Reaktionsprocess angestellt, haben gezeigt, dass beim Erhitzen von salzsaurem Anilin und Methylalkohol bis gegen 300 ° die Reaktion bei der vollen Substituierung der Amidogruppe nicht stehen bleibt, sondern dass gleichzeitig eine Wanderung der Methylgruppen in den Kern eintritt, und dass neben Mono- und Dimethylanilin ausserdem noch:

---

[3]) Bardy, Bull. Soc. Chim. (2) VI. 502.
Poirrier, Chappat, Journ. f. prakt. Chem. 1816. 903.
[4]) Schultz, Chemie des Steinkohlentheers. Bd. I. 403.
[5]) Hofmann und Martius, Ber. d. d. chem. Ges. IV. 742.

Dimethyltoluidin: $C_6H_4CH_3N(CH_3)_2$
Dimethylkumidin: $C_6H_2(CH_3)_3N(CH_3)_2$
Dimethylxylidin: $C_6H_3(CH_3)_2N(CH_3)_2$

und

Dimethylcymidin: $C_6H(CH_3)_4N(CH_3)_2$,

also Homologe desselben gebildet werden. Es gelang ihnen ferner die Reaktion so weit zu treiben, dass sie neben einer nicht flüchtigen zweisäurigen Base: $C_{19}H_{26}N_2$ = Tetramethyldiamidodiphenylpropan, Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ isoliren konnten [6]).

Die Base: $C_{19}H_{26}N_2$ soll nach O. Döbner [7]) nur auftreten, falls der Methylalkohol acetonhaltig ist.

Um das technisch erhaltene Dimethylanilin vollständig rein zu gewinnen, kann man es nach Hofmann [8]) mit Essigsäureanhydrid kochen, wobei das nicht in Reaktion getretene Anilin und das nebenbei entstandene Monomethylanilin in die zugehörigen Acetylverbindungen verwandelt werden, die Nitrilbase aber unverändert bleibt und durch fraktionierte Destillation rein erhalten werden kann.

Zur Prüfung auf Verunreinigung von Dimethylanilin durch die sekundäre Base haben Nölting und Byasson [9]) eine andere Methode vorgeschlagen.

Dieselbe beruht darauf, dass salpetrige Säure das salzsaure Monomethylanilin in das nichtbasische, in Aether lösliche Methylphenylnitrosamin:

$$C_6H_5N(NO)CH_3$$

überführt, während sie das salzsaure Anilin in salzsaures Diazobenzol und das salzsaure Dimethylanilin in salzsaures Nitrosodimethylanilin, welche in der wässrigen Lösung verbleiben, verwandelt.

---

[6]) Hofmann und Martius, Ber. d. d. chem. Ges. V. 704, X. 592.

[7]) Döbner, ibid. XII. 810.

[8]) Hofmann, ibid. X. 592.

[9]) Nölting, Byasson, ibid. X. 795.

In vollständig reinem Zustande wird Dimethylanilin überdies durch trockne Destillation von Trimethylphenylammoniumhydrat oder des salzsauren Salzes gewonnen.

Die dialkylierten Aniline sind im Gegensatz zu den entsprechenden Aminen der Fettreihe gemäss des in ihnen enthaltenen Phenylrestes, nur sehr schwache Basen. Während jene Lakmus bläuen und Kohlensäure aus der Luft anziehen, zeigen diese keine so ausgeprägten alkalischen Reaktionen und ihre Salze mit Mineralsäuren kristallisieren meist nicht. Doch gelingt es bei denselben, ganz analog wie in der aliphatischen Reihe, durch die Einwirkung von Jodmethyl den dreiwertigen Stickstoff in den fünfwertigen überzuführen. Mischt man Dimethylanilin mit Jodmethyl, so vereinigen sich diese beiden schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, glatt zu dem gut krystallisierenden Trimethylphenylammoniumjodid: $C_6H_6N(CH_3)_4J$, aus welchem durch feuchtes Silberoxyd die quaternäre Base, das Trimethylphenylammoniumhydroxyd, als stark kaustische Flüssigkeit in Freiheit gesetzt wird.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die hier klassifizierten Verbindungen, vor allem das Dimethylanilin, wegen ihrer engen Beziehungen zu vielen technisch wichtigen künstlichen Farbstoffen.

Das Dimethylanilin zeigt das eigentümliche Verhalten, dass in ihm, ähnlich wie in den Phenolen, ein Wasserstoffatom des Benzolkerns leicht reaktionsfähig ist und durch die Nitroso, Nitro- und verschiedene andere Gruppen ersetzt werden kann.

Genauere Untersuchungen O. Fischer's [10]) haben festgestellt, dass bei allen Kondensationen

[10]) Otto Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. XIII. 8/7.

dasjenige Wasserstoffatom des Benzolrestes vertreten wird, welches sich zur methylierten Amidogruppe in Parastellung befindet.

Durch die Einwirkung von Isoamylnitrit auf salzsaures Dimethylanilin erhielten Baeyer und Caro [11]) p-Nitrosodimethylanilin:

$$C_6H_4 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NO \end{cases}$$

Wurster [12]) änderte die Darstellung später dahin ab, dass er Amylnitrit mit Natriumnitrit vertauschte und im Allgemeinen folgende Mengenverhältnisse einhielt:

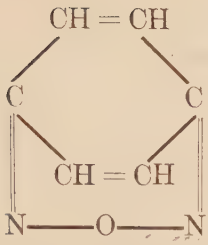
200 Teile Dimethylanilin wurden in 500 Teilen konzentrierter Salzsäure, die mit 1000 Teilen Wasser verdünnt sind, gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit unter stetem Umrühren und bei Eiskühlung zugegeben.

Die aus dem hierbei entstehenden salzsauren Salz durch kohlensaures Alkali in Freiheit gesetzte Base bildet grüne Blätter, die mit Aether extrahiert und durch Verdunsten desselben wieder abgeschieden werden.

Da Nitrosodimethylanilin beim Kochen mit Alkalien quantitativ in Nitrosophenol und Dimethylamin gespalten wird, haben ihm Roscoe und Schorlemmer in ihrem ausführlichen Lehrbuch der Chemie folgende Konstitutionsformel gegeben:

---

[11]) Baeyer und Caro, Ber. d. d. chem. Ges. VII. 963.
[12]) Wurster, ibid. XII. 523.



Oxydierende Mittel, wie Kaliumpermanganat, oder Ferridcyankalium führen Nitrosodimethylanilin in p-Nitrodimethylanilin: $C_6H_4NO_2N(CH_3)_2$ über, das auch durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure (1 Mol.) auf Dimethylanilin in einer Lösung von Eisessig (10 Teilen) entsteht.

Die Reduktion des Nitroso- und Nitrodimethylanilins führt zum Amidodimethylanilin, oder unsymmetrischen Dimethyl-p-Phenylendiamin[13]), welches auch durch Spaltung von aus Dimethylanilin dargestellten Azofarbstoffen, wie Helianthin, gewonnen wird.

Das Nitrosodimethylanilin und vor allem sein zugehöriges Amidoderivat, finden nun eine ausgedehnte Anwendung zur Erzeugung künstlicher Farbstoffe.

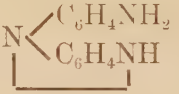
Wurster[14]) erhielt beim Versetzen einer Lösung von Dimethyl-p-Phenylendiamin in Eisessig mit einer eisessigsauren Lösung von Brom einen roten Farbstoff, dem wahrscheinlich folgende Konstitution zukommt:

---

[13]) Schraube, Ber. d. d. chem. Ges. VIII. 619.
Wurster, ibid. XII. 522, 1803.
Weber, ibid. VIII. 715, X. 761.

[14]) Wurster, ibid. XII. 2071.

In engem Zusammenhange mit Nitrosodimethylanilin und seinem Amidoderivat stehen die als Indamine und Indophenole bezeichneten grünen bis blauen Farbstoffe, die nach den Forschungen Nietzki's[15]) als Diphenylaminabkömmlinge zu betrachten sind. Dieselben entstehen einerseits daher durch Oxydation von Di-p-Amidodiphenylamin, resp. dessen Derivate und Homologen, andererseits aber auch durch Oxydation von gleichen Molekülen p-Phenylendiamin und z. B. Anilin in neutraler wässriger Lösung mittelst Kaliumdichromat. Dem einfachsten Indamin „dem Phenylenblau" kommt demnach folgende Konstitution zu:

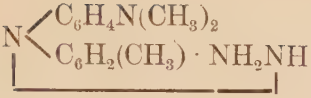


Ganz analog erhielt Bindschedler[16]) durch gemeinsame Oxydation eines Gemenges von p-Amidodimethylanilin mit 2 Mol. Dimethylanilin in der Kälte in Gegenwart von Chlorzink einen schönen grünen, krystallisierenden Farbstoff, das Dimethylphenylengrün, der zu den Indaminen zu zählen ist, und dessen Leukobase das Tetramethyldi-p-Amidodiphenylamin:

darstellt.

Durch Einwirkung von salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin auf Toluylendiamin erhielt O. N. Witt[17]) ein blaues Indamin, das Dimethylamidomethylindamin, oder Toluylenblau:

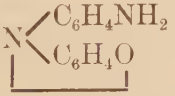
[15]) Nietzki, Ber. d. d. chem. Ges. XIII. 208.
[16]) Bindschedler, ibid. XII. 414, XII. 865.
[17]) O. N. Witt, ibid. XII. 932.



Die Indamine sind selbst gegen verdünnte Säuren sehr unbeständige Körper und finden daher als Farbestoffe keine Verwendung, sie sind aber als Zwischenglieder bei der Safraninfabrikation theoretisch und technisch wichtige Verbindungen.

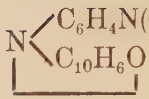
Den Indaminen analoge Hydroxylderivate, „die Indophenole", entstehen durch Oxydation eines Gemenges von Paradiaminen, resp. Methylderivaten derselben mit Phenolen in alkalischer Lösung, wobei ein Austausch von NH_2 oder $N(CH_3)_2$ gegen OH stattfindet.

Das einfachste Indophenol, welches durch Oxydation von gleichen Molekülen p-Phenylendiamin und Phenol entsteht, ist eine violette Verbindung, der folgende Formel zukommt:



und deren Leukoverbindung das Amidooxydiphenylamin ist.

Der im Handel unter dem Namen Phenolblau bekannte Farbstoff ist das Dimethylderivat des ersteren und entsteht bei der Oxydation von p-Amidodimethylanilin mit Phenol. Der als Indophenol oder α-Naphtolblau bezeichnete und technisch verwandte Farbstoff ist sein mittelst α-Naphtol dargestelltes Analogon, das auch durch Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf α-Naphtol erhalten und dessen Konstitution durch die Formel:



ausgedrückt wird.

Die Indophenole sind ebenfalls gegen Säuren sehr unbeständig, daher ist die Verwendung des Naphtolblaues auch eine sehr beschränkte.

Des weiteren stehen in sehr enger Beziehung zum Nitrosodimethylanilin resp. dessen Amidoderivate und seinen Homologen die von O. N. Witt[18]) anfänglich durch Erhitzen von Amidoazokörpern, die eine Amidogruppe in der Orthostellung zur Azogruppe besitzen, mit salzsaurem Naphtylamin erhaltenen Kondensationprodukte, die er Eurhodine nannte.

Bernthsen und Schweitzer[19]) gelang es nachzuweisen, dass dieselben als amidierte Abkömmlinge des von O. Merz und C. Ris[20]) durch Erhitzen von Brenzkatechin mit Phenylendiamin auf 200—210° erhaltenen Phenazin's, resp. in dem hier angeführten Falle Naphtazins:

Phenazin

Naphtazin

aufzufassen sind.

[18]) O. N. Witt, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 1119, XIX. 441, 914, XX. 571, 1183, XXI. 2418.

[19]) Bernthsen und Schweitzer, Annal. d. Chem. u. Pharm. CCXXXVI. 332.
Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 2604.

[20]) O. Merz und C. Ris, XIX. 725, 2206.

O. N. Witt[21]) erhielt diese Eurhodine später durch die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin und seinen Homologen auf primäre und sekundäre Amine mit besetztem Parapunkt; besonders geeignet ist hierfür das β-Naphtylamin.

Zu den Eurhodinen gehören ferner die von O. N. Witt[22]) durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Metaphenylen- resp. Metatoluylendiamin erhaltenen und in der Technik als Neutralviolett und Neutralroth, resp. Toluylenroth bekannten Farbstoffe.

Dieselben sind aufzufassen als das Chlorhydrat des Dimethylamidophenazins, resp. des Dimethylamidotoluphenazins. Ihre Konstitution ist demnach folgende:

und

Im Jahre 1876 entdeckte Ch. Lauth[23]), dass p-Phenylendiamin in einen blauvioletten schwefelhaltigen Farbstoff übergeführt wird, wenn man dasselbe mit gleichen Teilen Schwefel auf 150—180°

---

[21]) O. N. Witt, Ber. d. d. chem. Ges. XXI. 719.
[22]) O. N. Witt, ibid. XII. 837.
[23]) Lauth, Compt. rend. LXXXII. 1441.
Ber. d. d. chem. Ges. IX. 1035.

erhitzt und die dabei entstehende schwefelhaltige Base, Thiophenylendiamin, mittelst Eisenchlorid oxydiert, oder wenn man das salzsaure Salz des p-Phenylendiamins in Gegenwart von Schwefelwasserstoff der Oxydation unterwirft.

Lauth gab ferner an, dass durch Einwirkung von Jodmethyl auf den violetten Farbstoff neue blaue Farbstoffe entstehen, die sich durch eine bedeutend grünere Nüance, als das ursprüngliche Produkt auszeichnen.

Trotz seiner Schönheit gewann das von Lauth entdeckte Violett keine allgemeine Anwendung in der Grossindustrie, weil die Ausbeute an Farbstoff nach seiner Darstellungsmethode eine zu geringe war. Aber die von ihm entdeckte Reaktion führte bei ihrer Anwendung auf ein Derivat des p-Phenylendiamins, das p-Amidodimethylanilin, zu einem schönen, blauen schwefelhaltigen, technisch anwendbaren Farbstoff, dem sogenannten Methylenblau, das 1876 von Caro[24]) entdeckt wurde. Das Verfahren zu seiner Darstellung beruht im Wesentlichen darin, dass aus Nitrosodimethylanilin reduziertes Amidodimethylanilin gemäss der Lauth'schen Reaktion in Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit einer Lösung von Eisenchlorid, Kaliumbichromat, oder ähnlicher Oxydationsmittel oxydiert wird.

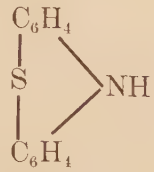
Die Ersetzung von Dimethylanilin durch analoge tertiäre Basen führt zu ähnlichen blauen, technisch verwertbaren Farbstoffen.

Die Aufklärung ihrer Konstitutionen verdanken wir A. Bernthsen[25]). Derselbe stellte fest, dass als Muttersubstanz des Lauth'schen Violetts und

[24]) Caro, Ber. d. d. chem. Ges. XI. 1705.

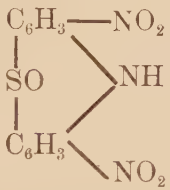
[25]) Bernthsen, ibid. XII. 1025, XII. 2896, XVII. 611, 2954, 2860.

des Methylensblaues das Thiodiphenylamin zu betrachten ist:



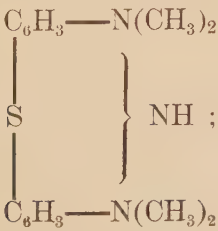
welches er durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel erhielt.

Dasselbe geht beim Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure in Dinitrothiodiphenylaminsulfoxyd über, dem folgende Konstitution zukommt:

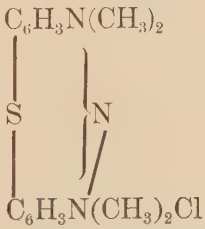


Die Reduktion desselben mittelst Zinn und Salzsäure führt zum Diamidothiodiphenylamin, der Leukobase des Lauth'schen Violetts, welche durch Oxydation in dieses übergeht.

Werden diese beiden Verbindungen der Methylierung mittelst Jodmethyl unterworfen, so entsteht das von Caro entdeckte Methylenblau, resp. dessen Leukobase, denen daher Bernthsen folgende Konstitution zuschreibt:



Leukomethylenblau,



Methylenblau.

In gleicher Weise, wie durch die Nitroso- und Nitrogruppe kann im Dimethylanilin das zur methylierten Amidogruppe in Parastellung stehende Wasserstoffatom des Benzolkerns durch andere Gruppen leicht ersetzt werden.

Durch Einwirkung von gleichen Molekülen Phosgen und Dimethylanilin erhielt Michler [26]) das Chlorid der Dimethylamidobenzoesäure, welches dann mit einem zweiten Molekül Dimethylanilin in Reaktion gebracht, in das zugehörige Keton-. „Tetramethyldiamidobenzophenon" übergeht.

Die beiden Phasen der Reaktion lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:

a) $C_6H_5N(CH_3)_2 + COCl_2 = HCl + C_6H_4\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ COCl \end{cases}$

b) $2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + COCl_2 = CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$

Die letztere Verbindung steht wieder in naher Beziehung zu technisch wichtigen Farbstoffen, indem sie durch weitere Behandlung mit Dimethylanilin in Methylviolett, einen schönen viel verwandten Farbstoff der Rosanilingruppe übergeht.

Die Darstellung des Methylvioletts durch Kondensation von alkylierten Amidoderivaten des Benzophenons mit Dimethylanilin und homologen tertiären aromatischen Aminen unter Zusatz von Phosphorchlorür oder Phosphoroxychlorid ist von Caro und Graebe [27]) gefunden und es hat sich die Badische Anilin- und Sodafabrik dieselbe patentieren lassen. [27])

---

[26]) Michler, Ber. d. d. chem. Ges. IX. 716, 1900, 1914.

[27]) Caro und Graebe, ibid. XI. 1350.
D. R. P. Nr. 27 789 vom 18. December 1883.

Nach einem weiteren Patent[28]) derselben Fabrik lassen sich Methylviolett und ähnlich konstitutierte violette Farbstoffe auch direkt durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf tertiäre aromatische Amine bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Kondensationsmitteln erhalten.

Schon Michler hatte bei seiner oben erwähnten Darstellung von Säurechloriden und Ketonbasen aus Phosgen und Dimethylanilin das Auftreten geringer Mengen färbender Nebenprodukte beobachtet. Nach dem Inhalt des citierten Patents gestaltet sich dasselbe indessen zur Hauptreaktion, wenn die Einwirkung durch die Gegenwart eines energisch wirkenden Kondensationsmittels, wie Aluminiumchlorid, unterstützt wird.

Der stattfindende Reaktionsprozess lässt sich durch folgende Gleichung verdeutlichen:

$$COCl_2 + 3\,C_6H_5N(CH_3)_2 = 2\,HCl + C(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$$

Der nach den hier angeführten Methoden dargestellte Farbstoff führt im Handel wohl auch den Namen Krystallviolett, da er im Gegensatz zu dem nach Lauth und Bardy[29]) durch direkte Oxydation von Dimethylanilin mittelst Kupfersalzen dargestellten amorphen Methylvioletten, schön krystallisiert.

Eingehende Untersuchungen namentlich von E. und O. Fischer,[30]) auf die näher einzugehen mich zu weit führen würde, haben gezeigt, dass die Rosaniline als Triphenylmethanabkömmlinge aufzufassen sind, und dass das Methyl- oder Krystall-

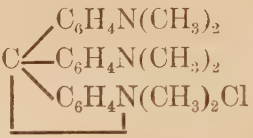
---

[28]) Ber. d. d. chem. Ges. XVII.; Ref. 339 D. R. P. N. 26 016 vom 21. August 1883.

[29]) Wurtz, Progres de l'industrie de matières colorantes p. 82.

[30]) E. und O. Fischer, Ber. d. chem. Ges. XII. 2350. Annal. d. Chem. und Pharm. 194, 293 u. ff.

violett im wesentlichen ein Gemenge der salzsauren Salze des Penta- und Hexamethylpararosanilins ist und seine Konstitution durch folgende Formel ausgedrückt wird:



Gleich den Phenolen bildet Dimethylanilin und seine Homologen mit Aldehyden Kondensationsprodukte. Die Kondensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von Chlorzink oder entwässerter Oxalsäure führt auch hier wieder zu Triphenylmethanabkömmlingen, im vorliegenden Falle zum Tetramethyldiamido-triphenylmethan, der Leukobase, der unter dem Namen Malachitgrüne bekannten Farbstoffe.

Im Jahre 1877 beobachtete O. Fischer[31]), dass die Salze der auf diese Weise dargestellten Verbindung, namentlich das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure, sich besonders in alkoholischer Lösung rasch zu schönen blaugrünen Farbstoffen oxydieren.

Bald darauf entdeckte Döbner[32]), dass man durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink direkt einen grünen Farbstoff erhält, der sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet, und dessen Darstellung

[31]) O. Fischer, Annal. d. Chem. u. Pharm. CCVI. 83.
[32]) Döbner, ibid. CCXVII. 223, 255.

sich die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation patentieren liess [33]).

Dieselbe stellte den Farbstoff nach Döbner's Methode im Grossen dar und brachte ihn als Malachitgrün in den Handel.

O. Fischer[34]) gelang es kurze Zeit darauf sein Verfahren zur Darstellung der Leukobase des Farbstoffs so auszubilden, dass heute derselbe ausschliesslich nach seiner Methode fabriziert wird.

Die Leukobase wird zur Bildung desselben einer gemässigten Oxydation mit Chloranil, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, oder besser Braunstein oder Bleisuperoxyd und Salzsäure oder Schwefelsäure unterworfen. O. Fischer[35]) beobachtete ferner, dass derselbe bei Einwirkung von Benzoylchlorid, oder Benzoesäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink entsteht.

Die Leukobase des Farbstoffes ist, wie schon erwähnt, das Tetramethyldiamidotriphenylmethan und erklären folgende Formeln ihre Bildung nach den beiden skizierten Methoden:

I. $C_6H_5CHO + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 =$

$$CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases} + H_2O$$

II. $C_6H_5CCl_3 + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 =$

$$C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2Cl \end{cases} + 2\,HCl$$

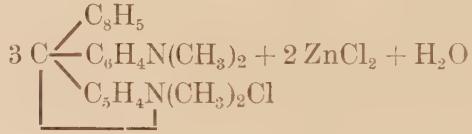
[33]) D. R. P. Nr. 4332 vom 26. Februar 1878.

[34]) O. Fischer, Ber. d. d. Chem. Ges. XII. 796. Annal. d. Chem. und Pharm. CCVI. 129.

[35]) O. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. XI. 952; XII. 797.

Die Base des Farbstoffes bildet das in farblosen Nadeln krystallisierende Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol: $C_6H_5C(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, dessen Salze sich in der Kälte in Säuren fast farblos auflösen; beim Erwärmen aber färben sich die Lösungen bald intensiv grün und dieselben enthalten dann die grünen Salze der Anhydrobase, die Malachitgrüne. Bei der Salzbildung entsteht unter Wasserabspaltung eine eigentümliche Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung.

Das Handelsprodukt ist meist das Chlorzinkdoppeltsalz, oder das Oxalat des Basis, es besitzt im ersteren Falle folgende Konstitution:



$$3\,C\begin{cases}C_8H_5\\C_6H_4N(CH_3)_2\\C_5H_4N(CH_3)_2Cl\end{cases} + 2\,ZnCl_2 + H_2O$$

Homologe und Derivate des gewöhnlichen Malachitgrüns sind in grosser Zahl teils durch Ersetzung des Dimethylanilins durch andere tertiäre, sich vom Anilin oder o-Toluidin ableitenden Basen, oder durch Ersatz des Benzaldehyds durch dessen Chlor-Nitroderivate oder dessen Sulfosäure erhalten worden. Von derartigen Verbindungen wird bis jetzt nur das aus Diäthylanilin entstehende Brillantgrün im Grossen dargestellt.

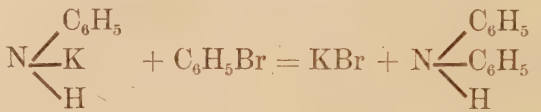
Der Eintritt zweier Phenylreste an Stelle der Amidwasserstoffe des Anilins führt zu den rein aromatischen tertiären Basen, resp. ihrem bis jetzt einzigen Repräsentanten, dem Triphenylamin. Die von Hofmann mit so grossem Erfolg für die alkylierten Aniline eingeführte Reaktion, die Einwirkung von Jodemethyl auf das Anilin, führt hier, der allzugrossen Beständigkeit der aromatischen Haloidverbindungen halber, nicht zum Ziel; dieselbe gelang aber Merz und Weith[36]), als sie, um eine Steigerung der Affinitäten herbeizuführen, den Amidwasserstoff durch ein Alkalimetall ersetzten.

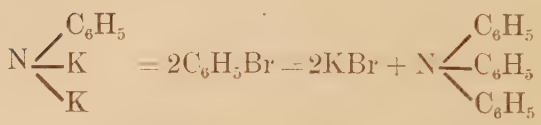
Sie lösten zur Darstellung des Triphenylamins, Kalium in siedendem Anilin und liessen unter Rückfluss zur erhitzten Mischung von Anilin und seinem Kaliumderivat allmälig Brombenzol hinzutreten. Um überschüssiges Anilin und Brombenzol zu entfernen, versetzten sie die Reaktionsmasse mit verdünnter heisser Salzsäure. Es hinterblieb ein dickes, dunkles Oel, welches nach der Trennung von der wässrigen Flüssigkeit getrocknet und fraktioniert wurde.

Der bei circa 300° übergehende Anteil war zum grösstenteil reines Diphenylamin. Die bedeutend höher siedende Fraction, erstarrte beim Erkalten und wurde zunächst aus siedendem Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisirt und war, wie die Analysen ergaben, reines Triphenylamin. Das Ent-

[36]) Merz und Weith, Ber. d. d. chem. Ges. VI. 1514.

stehen der sekundären und tertiären Base beweist die Präexistenz von Mono- und Dikaliumanilin:





Bei ihren weiteren Versuchen benutzten Merz und Weith Diphenylamin als Ausgangsmaterial, lösten dasselbe in Anilin, trugen in die siedende Lösung Kalium ein und verarbeiteten das Reaktionsprodukt unter Anwendung von Brombenzol ganz ebenso, wie beim Anilin angegeben, auf Triphenylamin.

Das Endprodukt der Reaktion wurde behufs Isolierung des Triphenylamins vom gebildeten Bromkalium abgegossen, dann direkt fraktioniert und zur Reinigung aus siedendem Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert.

Das nach diesen Methoden dargestellte Triphenylamin, bildet aus Alkohol krystallisiert kleine, weisse Schuppen, aus Ligroin und Aether aber grosse wohl ausgebildete Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 127° liegt.

Im Gegensatz zu seinem alipathischen Analogon hat das Triphenylamin alle basischen Eigenschaften verloren und ist ganz indifferenter Natur. Merz und Weith[37]) fanden, dass seine Benzollösung durch trocknen Chlorwasserstoff nicht gefällt wird, dass selbst Pikrinsäure mit ihm keine Verbindung

[37]) Merz und Weith, Ber. d. d. chem. Ges. VI. 1517.

bildet, sondern beide Substanzen unverändert nach einander auskrystallisieren, und das Jodmethyl ohne jede Wirkung auf die Base ist.

Sie geben ferner an, dass dieselbe sich mit violetter und beim Erwärmen prachtvoll tiefdunkelblauer Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löst, dass Salpetersäure die Eisessiglösung prächtig grün färbt, und dass bei weiterem Zusatz derselben gelbe Flocken ausfallen.

Gelegentlich einer Reihe von Perchlorierungen hat Ruof[38]) aus Triphenylamin ein Perchlortriphenylamin als kurze sehr schwere Nadeln, die bei 270° noch nicht schmelzen, erhalten.

Eingehender wurde Triphenylamin zum erstenmale im Laboratorium des Herrn Professor Liebermann durch Heydrich[39]) untersucht.

Derselbe fand, dass statt des von Merz und Weith verwandten Kaliums, wenn auch mit bedeutend schlechterer Ausbeute, Natrium benutzt werden kann.

Er untersuchte namentlich das Verhalten des Triphenylamins mit Bezug auf die Farbstoffbildung der tertiären, aromatischen Basen und fand, dass beim Erwärmen desselben mit Benzotrichlorid und Chlorzink, eine dunkelgrüne Schmelze entsteht, die sich mit prächtig grüner Farbe in Alkohol löst. Es gelang ihm jedoch nicht, die Farbbase, dieses jedenfalls zu den Malachitgrünen gehörenden Farbstoffes, krystallisiert zu erhalten und ihre Konstitution festzustellen.

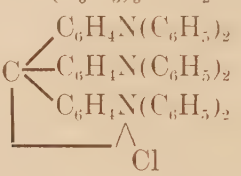
Durch 4stündiges Erhitzen von mit Chlorkohlenoxyd angeschlemmtem Triphenylamin im

---

[38]) Ruof, Ber. d. d. chem Ges. IX. 1494.
[39]) Heydrich, ibid. XVIII. 2156.

geschlossenen Rohr auf 180—200° erhielt er nach nebenstehender Reaktionsgleichung ein dem Methylviolett homologes salzsaures Hexaphenylrosanilin in Gestalt eines in Wasser unlöslichen, in Aceton und heissem Alkohol leicht löslichen unkrystallisierbaren Farbstoffes.[40])

$$COCl_2 + 3\,N(C_6H_5)_3 = H_2O + HCl +$$



Bei Steigerung der Einwirkungstemperatur auf 220° entstand ein in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ganz unlösliches blaues Produkt, von kupferrothem Metallganz.

Die Farbstoffbase des Hexaphenylrosanilins:

$$OH\cdot C = [C_6H_4N(C_6H_5)_2]_3$$

fällt aus der alkoholischen Lösung ihres salzsauren Salzes beim Versetzen mit Ammoniak als weisse harzige Flocken aus, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, die bei Zusatz von Alkohol rein blau wird, lösen. Einen ähnlichen blauen Farbstoff erhielt Heydrich beim Erhitzen von Triphenylamin mit Jodoform in Benzollösung im geschlossenen Rohr auf 160°.

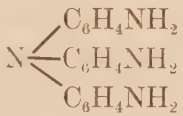
Durch Eintragen berechneter Mengen rauchender Salpetersäure in eine Lösung von Triphenylamin in Eisessig erhielt er ein in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln äusserst schwer lösliches, aus Nitro-

[40]) Heydrich, Ber. d. d. chem. Ges. XXI. 758.

benzol in gelben Blättchen krystallisierendes Trinitrotriphenylamin.

Die Reduktion desselben mittelst Zinnchlorür und Salzsäure führte zum salzsauren Triamidotriphenylamin und zur freien Base selbst.

Dieselbe schien ein besonderes Interesse zu beanspruchen, da Nietzki[41]) das Leukosafranin als Triamidotriphenylamin auffasste und ihm folgende Formel zuschrieb:



In der relativen Verteilung der Amidogruppen konnte allerdings noch eine Verschiedenheit zwischen beiden Formeln stattfinden.

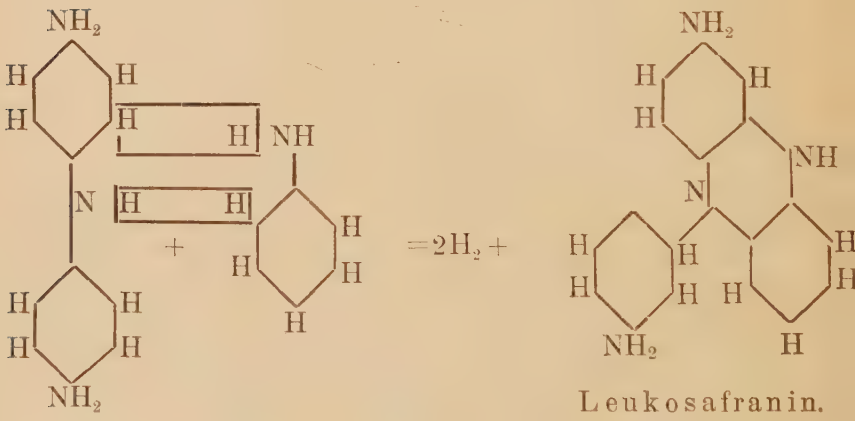
Die Untersuchung Heydrich's liess die Frage unentschieden; zwar bleibt das Triamidotriphenylamin im Gegensatz zum Leukosafranin, sogar in kochender alkalischer Lösung ungefärbt, allein die Oxydation des in siedendem Eisessig gelösten salzsauren Salzes desselben mittelst Chloranil führt zu einer schönen fuchsinroten Färbung, und der derselben zu Grunde liegende Farbstoff zeigt nun im Allgemeinen die Safraninreaktion, d. h. seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist, wie die des Safranins grün und geht bei Wasserzusatz, wie bei diesem, nacheinander durch Blau und schönes Violett in das ursprüngliche Rot zurück. Seine wässrige Lösung wird durch Alkali nicht entfärbt; doch besitzt der Farbstoff einen bläulicheren Ton, als er sonst den Safraninen zu kommt, auch fehlt ihm die Fluorescenz derselben[42]).

[41]) Nietzki, Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 477.
[42]) Heydrich, Ber. d. d. chem. Ges. IXX. 760.

Da Herr Heydrich, durch Kränklichkeit genötigt, die Arbeit hier abbrechen musste, hat mich Herr Professor Liebermann veranlasst, dieselbe etwas weiter fortzusetzen und vorliegende Frage womöglich zum Abschluss zu bringen.

Durch die Arbeiten Bernthsen's und O. N. Witt's[43]) ist Nietzki's Safraninformel allerdings so gut wie beseitigt, allein auch nach den Formeln die Witt dem Leukosafranin zuschreibt, ist ein Zusammenhang des Triamidotriphenylamins resp. seines salzsauren Salzes mit dem Phenosafranin nicht ausgeschlossen.

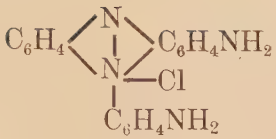
Witt hält das Phenosafranin für ein Diamidophenazoninumchlorid und erklärt sich die Bildung desselben, resp. seiner Leukoverbindung folgendermassen:



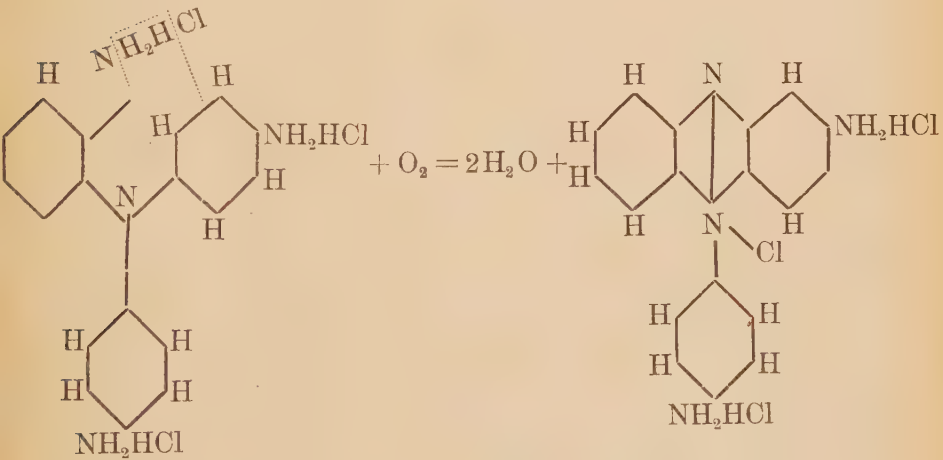
Leukosafranin.

Dem salzsauren Salze schreibt O. N. Witt folgende Formel zu:

[43]) O. N. Witt, Ber. d. d. chem. Ges. IXX. 3121. Bernthsen, ibid. IXX. 2691.



Giebt man nun dem salzsauren Triamidotriphenylamin folgende Konstitution, so war es nicht unmöglich, dass durch zweckmässig geleitete Oxydation dasselbe in ein nach O. N. Witt's Ansicht konstituiertes Phenosafranin übergehen würde:



Salzsaures Triamidotriphenylamin.

Salzsaures Phenosafranin.

Um diese Frage aufzuklären habe ich mir zunächst die Untersuchung der Nitro- und Amidoderivate des Triphenylamins zur Aufgabe gemacht. Wie im Folgenden genauer ausgeführt, gelang es mir, neben dem von Heydrich gefundenen Trinitroderivat noch ein Mono- und Dinitro- resp. Mono- und Diamidotriphenylamin zu erhalten.

Es sei nun hier gleich vorausgeschickt, dass ich die von Heydrich beschriebene und hier näher angeführte Safraninreaktion überhaupt nicht wieder finden konnte.

Wie auch immer die Oxydation geleitet wurde, erhielt ich aus allen Amidoderivaten, mit einer einzigen, nicht sehr ins Gewicht fallenden und im experimentellen Teil ausführlicher beschriebenen Ausnahme, stets nur tiefblaue, bis violette indulinartige Farbentöne, die in keiner Weise Aehnlichkeit mit den Safraninen zeigten.

Heydrich's Reaktion hängt vielleicht von einem mir unbekannt gebliebenen Kunstgriffe ab, wahrscheinlicher noch ist dieselbe aber ebenso wie die von mir gefundene, kleinen Mengen von verunreinigten Nebenprodukten zuzuschreiben, und es scheinen mir Heydrich's und meine Beobachtungen zu zeigen, dass die bis jetzt dargestellten Amidoderivate des Triphenylamins keine Leukosafranine sind.

Es ist jedoch möglich, dass Verbindungen gefunden werden, bei welchen die relative Verteilung der Amidogruppen, oder die Stellung derselben zu dem die drei Phenylreste verbindenden Stickstoffatome eine andere ist, wie in den von uns dargestellten, und dass diese bei der Oxydation in Safranin übergehen, und so die Witt'sche Formel einen neuen experimentellen Beleg erhält.

Experimenteller Teil.

Das für die im Folgenden beschriebenen Versuche verwandte Triphenylamin wurde nach den Angaben von Merz und Weith[1]) dargestellt; da wie Kleber und Heydrich[2]) selbst berichten, ihre Ausbeute bei Anwendung von Natrium statt Kalium, eine ausserordentlich schlechte ist.

Sie erhielten im Mittel aus 40 gr. Diphenylamin nur 4 gr. reine tertiäre Base.

Will man einigermassen gute Ausbeuten erzielen, so verfährt man am zweckmässigsten wie folgt:

40 gr. Diphenylamin werden in einem Rundkölbchen mit aufgesetztem Kühler in circa 20—25 ccm. Anilin gelöst. In die schwach siedende Lösung trägt man ganz allmälig 7—8 gr. fein zerschnittenes, gut abgepresstes Kalium ein, das sich unter anfangs stürmischer Wasserstoffentwicklung löst.

Hierauf lässt man aus einem kleinen Tropftrichter durch den Kühler langsam 25 gr. Brombenzol zufliessen.

---

[1]) Merz u. Weith, Ber. d. d. chem. Ges. VI. 154.
[2]) Kleber u. Heydrich, ibid. XVIII. 2156.

Das dunkelbraun gefärbte Reaktionsgemisch schäumt dabei stark auf, wird dickflüssig und reichliche Mengen Bromkalium scheiden sich ab.

Zweckmässig wird, um alles Brombenzol in Wirkung zu bringen, nachdem die ganze Menge desselben zugegeben, die Masse noch circa $^1/_4$ Stunde im Sieden erhalten, darauf mit heissem Benzol mehrmals ausgezogen und fraktioniert destilliert.

Der von 310° an übergehende Anteil, ein zähflüssiges, zuweilen ganz farbloses, meist durch Zersetzungsprodukte dunkelgefärbtes Oel, erstarrt beim Abkühlen öfters sofort, gewöhnlich aber erst nach 12stündigem Stehen zu einer schönen krystallinischen Masse.

Dieselbe wird zur Entfernung des noch anhaftenden, unverändert gebliebenen Diphenylamins zweimal aus siedendem, verdünnten Alkohol umkrystallisiert und so als blendend weisse, schöne Krystallschuppen erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt, wie bereits Merz und Weith angegeben, bei 127°.

Besonders schön ausgebildete Krystalle, „prachtvolle glasglänzende, grosse pyramidale Formen" erhält man überdies, wie ebenfalls die citierten Forcher schon anführen, aus Aether, und wie ich gelegentlich eines missglückten Versuchs, aus Triphenylamin und Monochloressigsäureäthylester ein Additionsprodukt zu erhalten, gefunden habe, aus diesem.

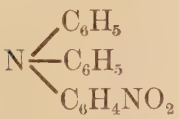
Die Ausbeute lässt aber auch nach dem angedeuteten Verfahren noch viel zu wünschen übrig. Ich erhielt im Mittel 13–15 gr. reine tertiäre Base aus 40 gr. Ausgangsprodukt, also nur 26% der theoretischen Menge.

I.

Einwirkung von Salpetersäure auf Triphenylamin.

Neben dem bereits von Heydrich[3]) beschriebenen Trinitrotriphenylamin ist es mir gelungen durch Modifizierung der Nitrierung noch zwei weitere Nitrierungsstufen zu erhalten. Es war nicht ganz leicht dieselben bei der Darstellung einzel zu fassen, vor allem, weil mit grösster Leichtigkeit und vorzugsweise gleich die trinitrierte Verbindung entstand. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es Methoden zu finden, die zu dem Mono- und Dinitrotriphenylamin führten.

Mononitrotriphenylamin.



Je 2 gr. fein gepulvertes Triphenylamin werden mit etwa 24 gr. Eisessig übergossen und hierzu

[3]) Heydrich, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 2157.

allmälig 4 gr. eines Nitriergemisches, bestehend aus 6 Gewichtsteilen abgerauchter Salpetersäure (spez. Gew. 1,49) und 10 Teilen Eisessig zugegeben.

Das noch ungelöste Triphenylamin wird im Wasserbade bei 45—50° in Lösung gebracht, wobei die anfänglich prächtig grün gefärbte Flüssigkeit einen intensiv dunkelbraunen Ton annimmt. Beginnt nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur das Auskrystallisieren der Nitroverbindung noch nicht, so wird dieselbe auf Zusatz von wenig Wasser als orangegelber krystallinischer Niederschlag ausgefällt. Derselbe wird abgesaugt, mehrmals mit verdünnter Essigsäure nachgewaschen und auf porösen Porzellanplatten getrocknet.

Aus 50—60procentiger Essigsäure umkrystallisiert erhält man Mononitrotriphenylamin in Form hübscher, gelber, goldglänzender Blättchen, die unter Zersetzung bei 139—140° schmelzen.

Dieselben sind leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aether, Chloroform und in der Wärme in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem verdünnten Alkohol, unlöslich in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit prächtig tief dunkelblauer Farbe.

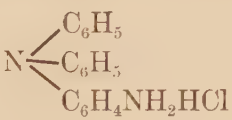
Die Analyse der bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0,1856 gr. ergaben bei der Verbrennung 0,5098 gr. CO_2 und 0,0936 gr. H_2O.

II. 0,205 gr. ergaben bei 766,5 mm. Bar. und 21° 18 ccm. N.

Berechnet für: $C_{18}H_{14}N_2O_2$			Gefunden:	
			I.	II.
C_{18}	216	74,48	74,55	—
H_{14}	14	4,83	5,57	—
N_2	28	9,67	—	9,99
O	32	11,02	—	—
		100,00		

Salzsaures Monoamidotriphenylamin.



Fein gepulvertes Mononitrotriphenylamin wurde mit granuliertem Zinn und rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) so lange erwärmt, bis die anfangs gelbe Farbe des Nitrokörpers in die gleichmässig grauweisse des Zinndoppelsalzes übergegangen. Hierauf mit einem Ueberschuss von konzentrierter Salzsäure versetzt, um den in Lösung gegangenen Anteil des Doppeltsalzes vollständig auszufällen, vom unangegriffenen Zinn abdekantiert, stark mit Wasser verdünnt, und unter schwacher Erwärmung das Zinn durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt.

Nach dem Einengen der vom Schwefelzinn befreiten Lösung unter Luftabschluss, schied sich salzsaures Monoamidotriphenylamin als farblose, sehr schöne, silberglänzende, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln ab. Dieselben sind sehr luftbeständig;

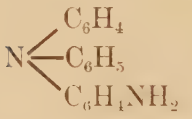
vollständig trocken, lassen sie sich lange, ohne oxydiert zu werden, aufbewahren.

Eine Chlorbestimmung der im Luftpumpenexsikator bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0.2285 gr. ergaben nach Carius 0,1194 gr. AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{17}N_2Cl$	
Cl = 12,00	12,42

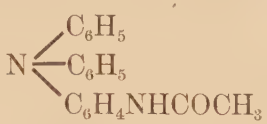
Monoamidotriphenylamin.



scheidet sich beim Zusatz von kohlensaurem Alkali zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes als weisse krystallinische Flocken aus, die sich nach dem Abfiltrieren beim Trockenen bald oberflächlich rotviolett färben.

Aus Alkohol krystallisiert die freie Base in feinen spitzen Nadeln, die unter Zersetzung bei 145° schmelzen.

Acetylmonoadmidotriphenylamin.



Ein Teil salzsaures Monoamidotriphenylamin wurde mit 3—4 Teilen Essigsäureanhydrit und $1^1/_2$ Teilen entwässertem essigsauren Natron auf dem Sandbade zehn Minuten gekocht; die erkaltete Masse mit Wasser übergossen, über Nacht stehen gelassen, abfiltriert, darauf bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser ausgewaschen und zweimal aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert.

Die Acetylverbindung wird so als lange, flache, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 197 ° erhalten.

Die Analyse gab stimmende Werte für Acetylmonoamidotriphenylamin.

0,206 gr. bei 120 ° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Substanz lieferten bei der Verbrennung:

0,1139 gr. H_2O und 0,5965 gr. CO_2.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{20}H_{18}N_2O$		
C	79,40	79,00
H	5,96	6,09

Dinitrotriphenylamin.

$$N \cdot C_{18}H_{13}(NO_2)_2$$

Die Darstellung dieser Verbindung hat mir grosse Schwierigkeiten bereitet. Ihr Entstehen ist in hohem Masse von der herrschenden Aussen-

temperatur abhängig, und erhielt ich häufig an heissen Sommertagen trotz genauen Einhaltens aller Reaktionsbedingungen statt ihrer die Trinitroverbindung, und an kühlen Tagen wiederum nur das oben beschriebene Mononitroderivat.

Zur Gewinnung von Dinitrotriphenylamin verfährt man ähnlich, wie bei der Monoverbindung beschrieben.

Zur Lösung von je 2g. Triphenylamin verwendet man hier etwa 35 gr. Eisessig und zum Nitrieren 4 gr. eines aus gleichen Teilen abgerauchter Salpetersäure (spez. Gew. 1,49) und Eisessig bestehenden Gemisches. Die Temperatur des Wasserbades steigert man auf 55—60° und lässt zur Vollendung der Reaktion, nachdem alles Triphenylamin gelöst, noch zwei Stunden bei 27—28° ruhig stehen.

Grössere Mengen, wie angegeben, auf einmal zu nitrieren ist unthunlich, ebenso ist eine Steigerung über die angegebenen Temperaturgrenzen zu vermeiden, da sonst fast ausschliesslich Trinitrotriphenylamin entsteht.

Das beginnende Ausfallen eines braungelben krystallinischen Pulvers zeigt, dass die Reaktion beendet.

Um die volle Ausbeute des Nitrokörpers zu erhalten, wird mit wenig Wasser versetzt und im Uebrigen so verfahren, wie bereits bei der Mononitroverbindung beschrieben.

Aus circa 80procentiger Essigsäure zweimal umkrystallisiert, erhält man Dinitrotriphenylamin als feine, orangegelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 206—207° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, siedendem Eisessig, schwer in Aether und heissem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol, Ligroïn und Wasser.

Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit schöner blauvioletter Farbe.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0,200 gr. Substanz gaben bei 754,4 mm. Bar. und 21° 22,6 ccm. N.

II. 0,196 gr. gaben beim Verbrennen 0,460 gr. CO_2 und 0,0836 gr. H_2O.

Berechnet für: $C_{18}H_{13}N_3O_4$			Gefunden: I.	II.
C_{18}	216	64,48	—	64,85
H_{13}	14	3,88	—	4,64
N_3	42	12,53	12,52	—
O_4	64	19,21		—
		100,00		

Salzsaures Diamidotriphenylamin.

$$N \cdot C_{18}H_{13}(NH_2HCl)_2$$

Fein gepulvertes Dinitrotriphenylamin wurde mit einem Ueberschuss von granuliertem Zinn und Salzsäure unter Zusatz von wenig Eisessig so lange am Rückflusskühler gekocht bis alles in Lösung gegangen, und Wasserzusatz keine Fällung mehr hervorrief. Die Lösung darauf mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure versetzt und das sich in Form verfilzter, grauweisser zusammenklebender Nadeln ausscheidende Zinndoppeltsalz abfiltriert und im Uebrigen wie früher beschrieben verfahren.

Nach Entfernen des Zinns krystallisiert das salzsaure Salz aus der unter Luftabschluss beträchtlich

eingeengten wässrigen Lösung als farblose, silberglänzende, sich bald schwach rötlich färbende, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Die Analyse ergab:

0,195 gr. im Luftpumpenexsikator getrocknete Substanz lieferte nach Carius 0,1594 gr. AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{19}N_3Cl_2$	
Cl = 20,40	20,27

Diamidotriphenylamin.

$$N \cdot C_{18}H_{13}(NH_2)_2$$

erhält man durch Sättigen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit kohlensaurem Alkali als feine weisse Flocken. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisiert diese Base in spitzen, farblosen Nadeln, die unter Zersetzung bei 187° schmelzen.

Acetyldiamidotriphenylamin.

$$N \cdot C_{18}H_{13}(NHCOCH_3)_2$$

wurde ganz analog wie bei der Monoacetylverbindung beschrieben, erhalten. Es krystallisiert aus circa 80procentiger Essigsäure in farblosen Täfelchen, die unter Zersetzung bei 268—269° schmelzen.

Dieselben sind sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, Aether und Eisessig.

Durch kalte verdünnte Kalilauge und durch Salzsäure werden die Acetylgruppen nur langsam, rasch beim Erwärmen abgesprengt.

Die Analyse gab gut stimmende Werte für Acetyldiamidotriphenylamin.

0,212 gr. bei 120° getrocknete Substanz ergaben 0,5694 gr. CO_2 und 0,121 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{21}N_3O_2$	
C = 73,26	72,95
H = 5,86	6,21

Das von Heydrich[4]) bereits dargestellte:

Trinitrotriphenylamin

$$N \cdot C_{18}H_{12}(NO_2)_3$$

erhält man am besten und sofort schön krystallisiert, wenn statt der von Heydrich benutzten rauchenden Salpetersäure, abgerauchte vom spez. Gew. 1,49 verwandt wird. Im Uebrigen sind die bei der Dinitroverbindung angegebenen Reaktionsbedingungen einzuhalten, nur muss beim Lösen des Triphenylamins die Temperatur allmälig von 50° bis zum Siedepunkte des Wasserbades gesteigert werden.

Die Verbindung fällt dann in schön ausgebildeten, broncegelben Nadeln, vom metallischen Glanze fast quantitativ aus. Nach einmaligem Auskochen mit Eisessig, in dem sie fast unlöslich sind, zeigen sie den von Heydrich angegebenen Schmelzpunkt 280°.

Um dieselben zu reducieren, wurden sie fein gepulvert und mit granuliertem Zinn und concentrierter Salzsäure unter Zusatz von viel Eisessig 3—4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht bis

[4]) Heydrich, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 2157.

alles in Lösung gegangen und auf Zugeben von Wasser kein Niederschlag mehr entstand.

Das im Uebrigen analog wie bei den früher beschriebenen Amidoverbindungen erhaltene salzsaure Triamidotriphenylamin bildet, wie ebenfalls Heydrich bereits gefunden, farblose an der Luft schwach blau werdende Nadeln.

Die drei beschriebenen Amidoverbindungen des Triphenylamins und ihre Salze liefern mit Oxidationsmitteln eine Reihe prächtiger Farbenreaktionen, die sich weniger durch den Farbenton, als durch die Intensität desselben unterscheiden, besonders schön zeigt dieselben die Triamidoverbindung.

Mit frisch gefälltem Braunstein zusammengebracht, oxydieren sich die wässrigen Lösungen ihrer Salze schon in der Kälte zu einem mit schön blaugrüner Farbe in Lösung bleibenden Farbstoff. Beim Erwärmen wird die Farbe zerstört, ebenso mit vorheriger Bildung eines Niederschlages bei Ueberschuss des Oxydationsmittels. Verdünnte Kaliumbichromatlösung giebt ebenfalls sofort eine intensiv blaue Lösung, die sich bei weiterem Zusatz des Oxydationsmittels in eine blaugrüne Fällung verwandelt.

Eisenchloridlösung erzeugt im ersten Moment eine schöne blaue Färbung, die allmälig in ein schönes intensives Violett übergeht.

Diese Reaktionen hat Heydrich bereits gefunden, und kann ich sie nur bestätigen, dagegen gelang es mir in keiner Weise die von ihm angegebene Safraninreaktion[5]), erhalten durch Oxydation des in siedendem Eisessig gelösten salzsauren Triamidotriphenylamins mittels Chloranil, trotz mehrfacher Modificierung, wiederzufinden. Dieselbe

[5]) Heydrich, Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 760.

hängt vielleicht von einem Kunstgriffe ab, der mir nicht bekannt, oder rührt vielleicht von kleinen Mengen Nebenprodukten her. Ich erhielt aus allen drei Amidoverbindungen, wie auch immer die Oxydation geleitet wurde, auch hier stets nur schöne, tiefblaue, bis blauviolette indulinartige Farbenreaktionen.

Eine schöne safraninartige Farbenreaktion erhielt ich dagegen wie folgt:

Circa 0.0005 gr. salzsaures Triamidotriphenylamin wurden in 5 ccm. concentrierter Schwefelsäure, die mit einer Spur rauchender Salpetersäure versetzt ist, gelöst. Die anfänglich schön tiefdunkelgrüne Lösung wird beim Erwärmen schön dunkelblau. Durch tropfenweisen Wasserzusatz zu der erkalteten Lösung und fortwährendes Abkühlen geht dieses Blau, unter prächtig roter Fluorescenz allmälig über violett in ein schönes Fuchsinrot über.

Die angegebenen Bedingungen müssen genau eingehalten werden, um diese Farbenreaktion zu erhalten.

II.

Versuche zur Darstellung von isomeren Nitroverbindungen.

Diphenylaminbipikrylchlorid.

$$NH(C_6H_5)_2 + 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$$

Da bekanntlich Pikrylchlorid leicht sein Chloratom austauscht, wurde in der Hoffnung aus demselben und Diphenylamin ein isomeres Trinitrotriphenylamin zu erhalten, molekulare Mengen dieser Verbindungen, in Toluol gelöst, im Einschlussrohr bei 180° 4 Stunden auf einander einwirken gelassen. Die Röhren zeigten beim Oeffnen fast keinen Druck; ihr Inhalt, abgesehen von einer intensiven Rotfärbung, die schon beim Zusammengeben der verschiedenen Lösungen entstanden, keine Veränderung. Da Ligroïnzusatz keine Fällung hervorrief, wurde die Lösung beträchtlich eingeengt und die alsbald anschiessenden prächtig rubinrot gefärbten Nadeln, nach Abpressen der Mutterlauge, aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dieselben schmelzen unter teilweiser Zersetzung unscharf bei 65–66°. Analyse, Synthese und Spaltung zeigten aber alsbald, dass nicht das gesuchte Isomere, sondern eine lose additionelle Verbindung eines

Moleküls Diphenylamin mit zwei Molekülen Pikrylchlorid vorlag.

Wie spätere Versuche ergaben, entsteht diese Verbindung schon beim blossen Zusammengiessen der beiden Componenten, und genügt kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade, um die Reaction zu Ende zu führen.

Diphenylaminbipikrylchlorid ist ausser in Wasser, in dem es vollständig unlöslich, sehr leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Beim Kochen mit verdünnten Alkalien wird es rasch in pikrinsaures Kali und Diphenylamin gespalten. Letzteres wurde durch seinen Schmelzpunkt, der scharf bei 54° lag, itendificiert.

Die Analyse, der bei 50° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz lieferte folgende Werte:

I. 0,2085 gr. gaben bei der Verbrennung 0,3285 gr. CO_2 und 0,0532 gr. H_2O.

Die Substanz musste, mit einer grossen Schicht pulvrigen Kupferoxyds gemischt äusserst vorsichtig und langsam verbrannt werden, um einigermassen gute Resultate zu liefern.

II. 0,2122 gr. gaben nach Carius 0,094 gr. AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{15}N_7O_{12}Cl_2$		Gefunden:	
		I.	II.
C	= 43,35	42,97	—
H	= 2,27	2,83	—
Cl	= 10,69	—	10,95

Um den Imidwasserstoff des Diphenylamins reaktionsfähiger zu machen wurde nun die Reaktion so modifiziert, dass auf Diphenylaminkalium, in

Benzollösung, Pikrylchlorid einwirken gelassen wurde. Doch trat hierbei eine vollständige Zersetzung des letzteren ein, und das Endprodukt der Reaktion, ein schwarzes, schmieriges Harz, lud sehr wenig zur näheren Untersuchung ein.

Ein Versuch aus Bromdinitrobenzol und Diphenylamin ein isomeres Dinitrotriphenylamin zu erhalten, führte zu einer ähnlichen, losen, additionellen, in prächtig tiefroten Prismen krystallisierenden Verbindung, die sich aber beim Liegen an der Luft sofort wieder zersetzte und deshalb nicht analysiert und näher untersucht werden konnte.

III.

Einwirkung von Brom auf Triphenylamin.

Tribromtriphenylamin.

$$N \cdot C_{18}H_{12}Br_3$$

Brom wirkt äusserst heftig auf Triphenylamin ein. Versuche, die den beschriebenen Mono- und Dinitroderivaten analogen Bromsubstitutionsprodukte zu erhalten, führten trotz mit peinlicher Vorsicht ausgeführten Bromierung neben viel unverändertem Ausgangsprodukt, immer zu einer hübsch krystallisierenden Verbindung, der nach der Analyse obige Zusammensetzung zukommt.

Je 2 gr. fein gepulvertes Triphenylamin wurden in circa 50 ccm. Schwefelkohlenstoff gelöst und unter fortwährendem Umschütteln allmälig 4 gr. (berechnete Menge) ebenfalls mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom zugegeben.

Zur Vollendung der Reaktion wurde noch so lange am Rückflusskühler erwärmt, bis keine Bromwasserstoffsäure mehr entwich. Die Lösung auf dem Wasserbade etwas eingeengt und die beim Erkalten reichlich sich ausscheidenden grauweissen Krystallnadeln zur Entfernung anhaftender harziger Bestandteile meheremals mit Ligroïn ausgewaschen.

Um die Verbindung analysenrein zu erhalten, wurden die im Luftpumpenexsikator getrockneten

Krystalle noch zweimal aus siedendem Eisessig umkrystallisiert, und erhält man die Verbindung so, entweder als feine spitze Nadeln, oder wohl ausgebildete rechtwinklige Täfelchen, die bei 147—148° schmelzen.

Aus siedendem absoluten Alkohol krystallisiert Tribromtriphenylamin in Form feiner weisser, zu Büscheln vereinigter Nadeln. Dieselben sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in siedendem Eisessig und Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol, Ligroïn und Wasser.

Die Analyse der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz lieferte folgende Werte:

0.2126 gr. gaben beim Verbrennen mit gebranntem Kalk 0,2477 gr. AgBr.

Berechnet für	Gefunden:
$N \cdot C_{18}H_{12}Br_3$	
Br = 49.79	49,55

Hexabromtriphenylamin.

$N \cdot C_{18}H_9Br_6$

Je 2 gr. fein gepulvertes Triphenylamin wurden in 40 ccm. Chloroform gelöst und aus einem Tropftrichter allmälig 8,5 gr. Brom (etwas mehr als die berechnete Menge) in kleinen Portionen zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmte sich schwach, und reichliche Mengen Bromwasserstoffsäure entströmten derselben.

Zur Vollendung der Reaktion hält man so lange am Rückflusskühler im Sieden, bis die anfangs gelb-

braune Lösung vollständig entfärbt, also alles Brom in Reaktion getreten ist.

Das sich nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels reichlich abscheidende grauweisse krystallinische Produkt wurde abfiltriert, mehreremals mit Ligroïn dekantiert, getrocknet und zur Analyse noch zweimal aus einem Gemisch gleicher Teile siedenden Benzols und Eisessig umkrystallisiert.

Hexabromtriphenylamin wird so in dicken, glänzenden, farblosen Prismen erhalten, die scharf bei $217^1/_2{}^0$ schmelzen.

Dieselben sind ziemlich leicht löslich in Chloroform und heissem Benzol, schwer löslich in Aether, so gut wie nicht löslich in siedendem Eisessig und Alkohol, ganz unlöslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Logroïn und Wasser.

Die Analyse der bei 120° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz lieferte folgende Werte:

I. 0,2214 gr. gaben beim Verbrennen mit gebranntem Kalk 0,3458 gr. AgBr.
II. 0,1984 gr. gaben nach Carius 0,312 gr. AgBr.

Berechnet für $N \cdot C_{18}H_9Br_6$	Gefunden:	
	I.	II.
Br = 66,76	66,49	66,92

Perbromtriphenylamin.

$$N(C_6Br_5)_3$$

Zur Ueberführung in dieses vollständig bromierte Derivat wurden 2 gr. Triphenylamin im Einschlussrohr, das sich in einer Kältemischung befand, mit Brom im Ueberschuss übergossen, die Masse schäumte stark auf und grosse Mengen Bromwasserstoff entwichen. Nachdem die Reaktion etwas nachgelassen, wurden 2 gr. fein gepulvertes Jod zugegeben und nach dem Zuschmelzen der Röhre vorerst 4 Stunden auf 200° erhitzt.

Beim Oeffnen, nach dem Erkalten, zeigte dieselbe enormen Druck und ganze Wolken von Bromwasserstoffsäure entströmten derselben.

Es wurde wieder zugeschmolzen, von Neuem erhitzt, und succesive in Zwischenräumen von je 3 Stunden die Temperatur um 50° gesteigert, zuletzt dieselbe noch 4 Stunden auf 350° konstant gehalten.

Nach Beendigung der Reaktion war der Röhreninhalt, der anfangs $^1/_4$ derselben ausfüllte, bis auf ein kleines Volumen zusammengeschrumpft und bestand aus einer braunen, zähflüssigen, harzigen Masse.

Zur Entfernung des überschüssigen Broms und Jods wurde derselbe mehrere Stunden mit verdünnter Natronlauge digeriert, das sich am Boden des Kolbens sammelnde schwere, schwach rötlich gefärbte, krystallinische Pulver, abfiltriert, mit heissem Wasser tüchtig ausgewaschen und getrocknet.

Um auch die letzten Spuren anhaftenden Halogens zu entfernen, wurde noch 12 Stunden am Rückflusskühler mit einem Gemisch von Chloroform und Aether erwärmt und hierdurch ein fast völlig weisses

krystallinisches Produkt erhalten, das bei 270 ° noch nicht schmilzt. Versuche, dasselbe umzukrystallisieren scheiterten an der Unlöslichkeit der Substanz.

Perbromtriphenylamin ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln vollständig unlöslich, selbst Nitrobenzol, Anilin und Phenol lösen in der Siedehitze nur Spuren desselben.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0.3052 gr. bei 120 ° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen mit Kalk 0,600 gr. AgBr.

II. 0.2400 gr. gaben beim Verbrennen mit Bleichromat 0,120 gr. CO_2 und 0,0062 gr. H_2O.

Berechnet für $N \cdot C_{18}Br_{15}$			Gefunden:	
			I.	II.
C 18	= 216	14,82	—	15,15
H	= —	—	—	0,30
Br15	= 1200	83,92	83,71	—
N	= 14	1,26	—	—
34	1430	100		

Der Stickstoffgehalt der Verbindung wurde durch die Berliner-Blau-Reaktion nachgewiesen.

IV.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Triphenylamin.

Triphenyltrisulfosaures Barium.

$$(N\cdot C_{18}H_{12}(SO_3)_3)_2Ba_3$$

Triphenylamin löst sich in konzentrierter reiner Schwefelsäure mit prächtig tiefblauer Farbe, ein charakteristischer Unterschied von Diphenylamin, dessen Lösung in salpetrigsäurefreier Schwefelsäure vollständig farblos ist. Allein selbst Erwärmen bis zu 150° führt nicht zu einer Sulfosäure: beim Ausgiessen der Lösung in Wasser fällt alles Triphenylamin wieder unverändert aus. Um daher zum Ziele zu gelangen wurde rauchende Schwefelsäure verwandt und folgendermassen verfahren:

Fein gepulvertes Triphenylamin wurde allmälig unter Erwärmen bis auf 60° in einen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure eingetragen, und nachdem alles gelöst, die Temperatur noch kurze Zeit konstant gehalten. Die tief dunkelblaue Lösung darauf in Wasser gegossen und in der Siedehitze mit kohlensaurem Baryt übersättigt. Von dem abgeschiedenen schwefelsauren Baryt wurde ab-

filtriert und der Niederschlag noch einige Male mit heissem Wasser ausgezogen.

Die vereinigten Filtrate, welche fast farblos waren, wurden bis zur Trockne eingedampft und die sich dabei ausscheidenden hellgelben krystallinischen Salzkrusten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält so Triphenyltrisulfosaures Barium als feine weisse, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche Kryställchen.

Die Analyse des Salzes lieferte folgende Zahlen:

0,212 gr. bei 130° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Substanz ergaben beim Abrauchen mit reiner konzentrierter Schwefelsäure: 0,110 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden:
$(N \cdot C_{18}H_{12}(SO_3)_3)_2Ba_3$	
Ba = 30,51	30,47

Triphenyltrisulfosaures Natrium.

$$N \cdot C_{18}H_{12}(SO_3Na)_3$$

Zur Ueberführung des Bariumsalzes in das Natriumsalz der Sulfosäure wurde eine wässrige Lösung des ersteren genau mit reinem kohlensauren Natron neutralisiert, von dem ausgefällten kohlensauren Baryt abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Ausgebildete Krystalle schieden sich auch hier nicht ab, sondern nur schwach gelblich gefärbte Salzkrusten. Dieselben werden aus siedendem 95procentigen Alkohol umkrystallisiert und bilden so ein in Wasser äusserst leicht, in heissem verdünnten Alkohol schwer, in absolutem Alkohol unlöslösliches weisses krystallinisches Pulver.

Eine Natriumbestimmung ergab folgende Zahlen:
0,188 gr. bei 140° getrocknete Substanz lieferte 0,072 gr. Na_2SO_4.

Berechnet für	Gefunden:
$N \cdot C_{18}H_{12}(SO_3Na)_3$	
Na = 12,52	12,41

Beim Arbeiten in kleinen Mengen erhielt ich nur eine Trisulfosäure. Da ganz analog bei der Nitrierung vorzugsweise und besonders leicht das Trinitroderivat entsteht und ebenso bei der Bromierung nur Tri- und Hexabromderivate erhalten wurden, so ist wohl anzunehmen, dass sich bei den Trisubstitutionsderivaten des Triphenylamins, die Substituenten gleichmässig auf die drei Phenylreste verteilen, ihnen also folgende Konstitution zukommt:

$$N\begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NO_2 \end{cases} \quad N\begin{cases} C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \end{cases} \quad N\begin{cases} C_6H_4SO_3H \\ C_6H_4SO_3H \\ C_6H_4SO_3H \end{cases}$$

V.

Einwirkung von Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure auf Triphenylamin.

Reductionsversuche.

Die weitgehenden Reductionen, welche in den letzten Jahren durch die andauernde Einwirkung von starker Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf Benzolabkömmlinge bei höherer Temperatur erreicht worden sind, legten mir den Gedanken nahe, diese Art der Wasserstoffzuführung auch für das Triphenylamin in Anwendung zu bringen.

Bei den vorliegenden Versuchen wurde genau nach den Angaben von Liebermann und Spiegel[6]) verfahren:

1 gr. Triphenylamin.
1,5 gr. roter Phosphor.
6 gr. Jodwasserstoffsäure, spez. Gew. 1,96, wurden 16 Stunden lang im Einschlussrohr auf 270—280° erhitzt.

Der Druck in den Röhren war trotz der geringen Mengen Substanz, ein ausserordentlich hoher. Neben viel Jodphosphonium und überschüssiger Jodwasser-

---

[6]) Liebermann und Spiegel, Ber. d. d. chem. Ges. XXII. 135, 779.

stoffsäure bestand der Röhreninhalt nach dem Erhitzen aus einem dünnflüssigen, farblosen, obenschwimmenden Oel.

Der Röhreninhalt wurde einige Zeit mit Wasser digeriert, darauf zur Befreiung von den anhaftenden anorganischen Bestandtheilen im Scheidetrichter mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und heftig durchschüttelt. Das oben schwimmende Oel wurde mit Aether aufgenommen, und nach Ablassen der wässrigen Schicht, diese Operation noch mehrmals wiederholt.

Die ätherische Schicht darauf durch längeres Stehen über kaustischem Kali getrocknet und nach dem Abfiltrieren der Aether verdunstet. Es hinterblieb ein farbloses, dünnflüssiges Oel, das sich durch seinen Geruch bald als Anilin zu erkennen gab. Dasselbe wurde durch die bekannte Chlorkalkreaktion als solches noch unzweifelhaft indentificiert.

Die Reaktion war also nicht in dem gewünschten Sinne verlaufen, sondern durch die energische Wasserstoffzufuhr war vollständige Spaltung des Triphenylamins eingetreten.

Die Reaktion ist nach folgender Gleichung verlaufen:

$$N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} + 4\,H = 2\,C_6H_6 + C_6H_5NH_2$$

Merz und Weith [7]) geben bereits an, dass bei der Darstellung von Triphenylamin aus Diphenylamin, durch die Einwirkung von Kalium auf das letztere, ein Geruch nach Anilin unverkennbar sei, und beide Forscher haben die Bildung desselben bei diesem Verfahren auch experimentell nachgewiesen.

[7]) Merz und Weith, Ber. d. d. chem. Ges. VI. 1517.

Ich hoffte nun, durch eine weniger energische und kürzer andauernde Reaktion, noch zum Ziele zu gelangen und erhitzte daher unter sonst gleichen Umständen die Röhren 6 Stunden lang auf 200°. Der Röhreninhalt bestand diesmal, neben viel Jodphosphonium, aus einem krystallinischen, rötlich weiss gefärbten Pulver. Dasselbe wurde zur Entfernung der anorganischen Verunreinigungen längere Zeit mit verdünnter Natronlauge digeriert; darauf bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit warmem Wasser ausgewaschen, getrocknet und zweimal aus Ligroïn umkrystallisiert. Die Krystalle, glänzende Blättchen, zeigten alle Eigenschaften des Diphenylamins und schmolzen scharf bei 54°. Doch genügte die geringe Menge derselben zur Analyse nicht.

Also auch hier hatte der nascierende Wasserstoff nicht reducierend, sondern spaltend auf das Triphenylamin gewirkt; nur war unter diesen Bedingungen blos ein Kern desselben abgesprengt worden, die Reaktion also wie folgt verlaufen:

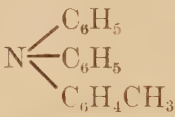
$$N\begin{<}{C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5}+2\,H=C_6H_6+N(C_6H_5)_2H$$

Ueberdies gelang es mir bei keinem der Versuche das nebenbei entstehende Benzol als solches nachzuweisen.

VI.
Homologe des Triphenylamins.

Da das Triphenylamin bis dahin der einzige Repräsentant der wahren tertiären rein aromatischen Amine war, lag der Gedanke nahe, zu versuchen, ob sich die von Merz und Weith gefundene Reaktion nicht verallgemeinern lasse und so neue aromatische tertiäre Amine erhalten werden könnten.

Diphenyltolylamin.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde analog, wie beim Triphenylamin angegeben, verfahren und folgende Mengen der Reagentien in Anwendung gebracht.

20 gr. Diphenylamin wurden in 10—15 ccm. Anilin gelöst: hierzu unter den schon früher beschriebenen Vorsichtsmassregeln 3—3,5 gr. Kalium zugegeben und, nachdem die Reaktion beendet, allmälig 15 gr. Orthobromtoluol zufliessen gelassen.

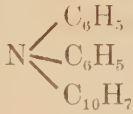
Mehrere Versuche, die verschiedenen Basen ebenso wie beim Triphenylamin, durch fraktionierte Destillation zu reinigen und zu trennen, scheiterten, selbst bei stark vermindertem Druck trat Zersetzung ein.

Zur Trennung der tertiären von der sekundären und primären Verbindung wurde daher in den ätherischen Auszug des Reaktionsgemisches so lange ein Strom trocknen Salzsäuregases geleitet, bis keine feste Verbindung sich mehr abschied, und der Aether stark mit Salzsäure gesättigt war.

Vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin und salzsauren Diphenylamin wurde abfiltriert, und die ätherische Lösung freiwillig verdunsten gelassen. Der Rückstand bildete ein schwarzes, schmieriges Harz, dasselbe wurde mit Benzol aufgenommen und zur Reinigung 24 Stunden am Rückflusskühler mit Tierkohle gekocht. Da Ligroïnzusatz aus der vollständig klaren, schwach gelb gefärbten Benzollösung keine Fällung hervorrief, wurde dieselbe freiwillig verdunsten gelassen.

Das nach längerer Zeit sich ausscheidende schwach gelb gefärbte Oel erstarrte selbst nach wochenlangem Stehen im Exsicator nicht. Alle Versuche die Base in krystallisierten und analysenfähigen Zustand zu bringen scheiterten. Trotz aller Bemühungen schied sich dieselbe aus allen angewandten Lösungsmitteln wieder als öliges Harz ab, so dass es unmöglich war die Verbindung als solche zu isolieren und durch die Analyse zu identifizieren.

Diphenylnaphtylamin.



Die Versuche, diese tertiäre Base zu erhalten waren von mehr Glück begünstigt.

Zu ihrer Darstellung wurden genau die Reaktionsbedingungen eingehalten, welche beim Triphenylamin zum Ziel geführt hatten.

20 gr. Diphenylamin wurden in circa 15 ccm. Anilin gelöst, in die siedende Lösung 3—3,5 gr. Kalium allmälig eingetragen und hierzu tropfenweise 20 gr. α-Bromnaphtalin zugegeben.

Nach Vollendung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt mehreremals mit siedendem Benzol

ausgezogen und fraktioniert destilliert, und zwar nach Uebergang aller niedrig siedender Anteile, Anilin mit eingeschlossen, unter vermindertem Druck.

Bei 80—85 mm. Druck ging bei 230—260° zuerst noch ziemlich viel unverändertes Diphenylamin über, wonach sich das Thermometer bei 335—340° konstant einstellte. Der bei dieser Temperatur übergehende Anteil bildete ein grünbraunes fluorescierendes Harz, das auch in der Kältemischung nicht erstarrte. Es wurde mit siedendem Aceton, indem es sich spielend löst, aufgenommen und die Lösung mit verdünntem Alkohol versetzt.

Die nach mehrtägigem Stehen sich ausscheidenden grauweissen Krystalle wurden zur völligen Reindarstellung noch zweimal aus siedendem verdünnten Alkohol umkrystalliert, und die Verbindung so als feine, farblose, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt scharf bei 122°.

Die Ausbeute ist jedoch eine sehr schlechte, aus 20 gr. Ausgangsmaterial konnten trotz mehrfach wiederholter Versuche nicht mehr als 1—1.5 gr. reine tertiäre Base erhalten werden.

Bemerkt sei noch, dass keinesfalls, um die Ausbeute zu erhöhen, mehr Kalium wie angegeben, angewendet werden darf, trotzdem die Theorie über 5 gr. verlangt, weil sonst starke Verharzung und Verkohlung eintritt.

Diphenylnaphtylamin ist leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und in der Wärme in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln; so gut wie nicht löslich in kaltem verdünnten Alkohol, unlöslich in Wasser.

Ebenso wie Triphenylamin ist es völlig indifferenter Natur, trocknes Salzsäuregas fällt seine Benzollösung nicht.

Konzentrierte Schwefelsäure löst dasselbe mit hellgrüner Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure bald dunkel und missfarben wird. Da Diphenyl- und Triphenylamin gegen konzentrierte Schwefelsäure sehr beständig sind, ist wohl anzunehmen, dass die Sulfogruppe hier den Naphtalinrest substituiert.

Konzentrierte Salpetersäure bildet bei der Einwirkung auf in Eisessig gelöstes Diphenylnaphtylamin mehrere Nitroprodukte, die aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnten.

Eine Analyse der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz gab gut stimmende Werte für die Formel:

$$N\begin{cases}(C_6H_5)_2\\C_{10}H_7\end{cases}$$

I. 0,2142 gr. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,7015 gr. CO_2 und 0,1173 gr. H_2O.

II. 0,2055 gr. Substanz ergaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,673 gr. CO_2 und 0,114 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{17}N$			Gefunden:	
			I.	II.
C_{22}	244	89,49	89,28	89,29
H_{17}	17	5,76	6,09	6,17
N	28	4,75	—	—
	289	100		

Ich habe vergeblich versucht diese Reaktion auf das analoge β-Diaphtylamin zu übertragen, indem ich sowohl Brombenzol als α-Bromnaphtalin auf dasselbe einwirken liess. Die Ursache dieser Misserfolge

liegt wahrscheinlich darin, dass Kalium selbst auf in trocknem Cumol gelöstes β-Dinaphtylamin nur äusserst schwach einwirkt. Der Versuch Kalium auf geschmolzenes β-Dinaphtylamin einwirken zu lassen, um so die dem Diphenylaminkalium analoge Verbindung zu erhalten, scheiterte ebenfalls, da gleich zu Beginn der Reaktion vollständige Verkohlung eintrat.

Da Merz und Weith[8]) bei ihren ersten Versuchen vom Anilin ausgegangen und aus demselben sowohl die sekundäre wie die tertiäre Base erhalten hatten, glaubte ich nicht unversucht lassen zu dürfen auf diesem Wege wenigstens zum Dinaphtylphenylamin zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde in 10 gr. siedendes Anilin die berechnete Menge Kalium (8,6 gr.) allmälig eingetragen und gegen Ende der Reaktion, als die Masse sehr dickflüssig wurde, und das Kalium sich nur noch sehr schwer löste, mit trocknem Cumol verdünnt. Hierzu wurde, wie bei den früheren Versuchen, allmälig 50 gr. α-Bromnaphtalin (berechnete Menge) zufliessen gelassen und darauf noch einige Zeit im Sieden erhalten. Die reichliche Menge Bromkalium, die sich abgeschieden, zeigte wohl, dass die Reaktion im gewünschten Sinne verlaufen, allein das Endprodukt derselben bildete ein schwarzes, theeriges Harz, aus welchem es trotz aller Bemühungen nicht gelang einen einheitlichen Körper zu isolieren.

Die Reaktion scheint also engbegrenzt zu sein, und es scheint unmöglich auf dem angedeuteten Wege zu den dem Triphenylamin entsprechenden Naphtalinverbindungen zu gelangen.

[8] Merz und Weith, Ber. d. d. chem. Ges. VI. 1514.

Die vorstehende Experimental-Untersuchung wurde im organischen Laboratorium der Königlich Technischen Hochschule zu Berlin während der zweiten Hälfte des Wintersemesters 1889/90 und im Sommersemster 1890 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Liebermann ausgeführt.

Diesem, meinem verehrten Lehrer, sowie seinem ersten Assistenten Herrn A. Bitrzycki sage ich an dieser Stelle für die mir in so reichem Masse erteilten Ratschläge und das wohlwollende Interesse, das sie an meinem Studium genommen, meinen herzlichsten Dank.

Thesen.

I.

Die Elektrolyten sind in verdünnten wässrigen Lösungen in ihre Bestandteile, die Ionen, gespalten.

II.

Der Isochinolinring bildet einen wesentlichen Faktor beim Aufbau der vegetabilischen Alkaloide.

III.

Das Ammoniak-Sodaverfahren ist nicht geeignet, den Le Blanc'schen Prozess völlig zu verdrängen.

Vita.

Natus sum Ricardus Herz Weilburgensis die XXI. m. Julii anni h. s. sexagesimi septimi patre Roberto, matre Emilia e gente Reifenberg. Fidei addictus sum mosaicae.

Litterarum elementis primum in ludo inferiore, deinde in ludo agronomico Weilburgensi imbutus inter discipulos gymnasii realis Giessensis receptus sum, quod eum per tres fere annos frequentassem maturitatis testimonio adeptus anno h. s. LXXXVI. reliqui. Postea in universitatibus Heidelbergensi Monacensi, deinde postquam in polytechnico Charlottenburgensi sex menses versatus sum, in universitate Berolinensi studiis me dedidi rerum naturalium. Disciplinis chemicis, physicis, botanicis, mineralogicis, philosophicis, litterariis hi docuerunt me viri illustrissimi doctissimi:

De Bunsen, Carriere, Dilthey, Friedheim, Gabriel, Hirschwald, Liebermann, Lommel, Paulsen, Pfitzer, Quinke, Rammelsberg, Ranke, Rüdorff, Simmel, Will, Witt.

Quibus studiis perfectis in laboratorio universitatis Rostochiensis assistentis locum Michaeli, viro illustrissimo praeceptore sustenui. His omnibus viris optime de me meritis imprimis Liebermanno, viro illustrissimo, qui in dissertatione faciunda summa me liberalitate et humanitate adiuvit gratias quam maximas habeo semperque habebo.